

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019571

International filing date: 27 December 2004 (27.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-433436  
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日  
Date of Application:

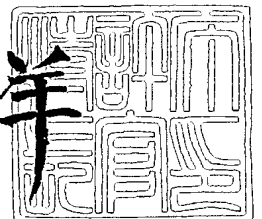
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 3 3 4 3 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 4 3 3 4 3 6 ]

出      願      人                      大日本印刷株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月    3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 192808  
【提出日】 平成15年12月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B41M 5/40  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 家重 宗典  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 前田 充  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 結城 正弘  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 小高 都明  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002897  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号  
    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086405  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 河宮 治  
    【電話番号】 06-6949-1261  
    【ファクシミリ番号】 06-6949-0361  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103115  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 北原 康廣  
    【電話番号】 06-6949-1261  
    【ファクシミリ番号】 06-6949-0361  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 163028  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0216546

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層がポリビニルピロリドン樹脂からなり、さらにシラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも 1 つ以上を含むことを特徴とする熱転写シート。

**【請求項 2】**

前記の接着層にさらにポリビニルピロリドン樹脂の変性体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載する熱転写シート。

**【請求項 3】**

シラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも 1 つ以上の材料が、接着層全体の固形分に対して 1 ～ 30 重量%の割合で含有していることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載する熱転写シート。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱転写シート

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートに関し、さらに詳しくは印画濃度が高く、受像シートへの印画の際に染料層ごと転写してしまうような異常転写や、受像シートとの融着が発生しない熱転写シートに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、種々の熱転写記録方法が知られているが、それらの中でも、昇華転写用染料を記録材とし、これをポリエステルフィルム等の基材上に適当なバインダーで担持させた染料層を有する熱転写シートから、昇華染料で染着可能な被転写材、例えば、紙やプラスチックフィルム等に染料受容層を形成した熱転写受像シート上に昇華染料を熱転写し、各種のフルカラー画像を形成する方法が提案されている。この方法は、加熱手段として、プリンターのサーマルヘッドによる加熱によって、3色または4色の多数の加熱量が調整された色ドットを熱転写受像シートの受容層に転移させ、該多色の色ドットにより原稿のフルカラーを再現するものである。このように形成された画像は、使用する色材が染料であることから、非常に鮮明で、かつ透明性に優れているため、得られる画像は中間色の再現性や階調性に優れ、従来のオフセット印刷やグラビア印刷による画像と同様であり、かつフルカラー写真画像に匹敵する高品質画像の形成が可能である。

【0003】

このような昇華転写による熱転写記録方式で、熱転写プリンターの印画速度の高速化が進むに従って、今までの熱転写シートでは十分な印画濃度が得られないという問題が生じてきた。さらに近年、熱転写による画像の印画物に対し、より高濃度で鮮明なものが要求されてきており、熱転写シート及びその熱転写シートから転写される昇華染料を受容して画像の形成される熱転写受像シートを改良する試みが多くなされている。

【0004】

例えば、熱転写シートの薄膜化により印画における転写濃度の向上を試みるが行なわれているが、熱転写シートの製造時に熱や圧力によるシワが発生しやすくなり、また、熱転写記録の際にも印画物にシワが発生したり、熱転写シートが破断するという問題が生じる。

【0005】

また、熱転写シートの染料層における染料／樹脂 (Dye/Binder) の比率を大きくして、印画濃度の向上を試みることも行われているが、巻き取り保管中に熱転写シートの裏面側の耐熱滑性層へ染料が移行し、その移行した染料が巻き返した時に、他の色の染料層等へ再転移し (キックバック)、この汚染された層を受像シートへ熱転写すると、指定された色と異なる色相になったり、いわゆる地汚れが生じたりする。

【0006】

熱転写シート側ではなく、熱転写プリンターにおいて、画像形成時の熱転写の際、高エネルギーをかける試みも行われているが、染料層と受容層とが融着し、いわゆる異常転写が生じやすくなる。その異常転写を防止するため、受容層に多量の離型剤を添加すると、画像のにじみ・地汚れ等が生じる。

【0007】

また、本発明者らは、ポリビニルピロリドン樹脂からなる接着層を染料層と支持体との間に設けた熱転写シートを開発した (特願 2002-176982 号)。この接着層は、受像シートへの染料転写効率を高めて印画物の濃度を向上させることができ、印画時の受像シートとの融着や異常転写も抑制される長所を有する。しかし、この接着層からなる熱転写シートを 40℃90% などの高湿環境下に長期間保管し、印画する際の環境も高湿下であり、かつ離型性の低い受像シートを用いた際に、熱転写シートと受像シートの融着や

異常転写を生じることがある。

【0008】

上記のように、熱転写記録の印画速度の高速化に対応し、また熱転写画像の高濃度化、高品質化の要求に対応して、熱転写プリンター側の調節や使用する熱転写シート及び熱転写受像シートの熱転写記録材料の調節が行われたが、十分な印画濃度が得られなかったり、熱転写記録の際に異常転写が生じたりするなど十分に満足できる品質の印画物が得られなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、熱転写の印画速度の高速化や、熱転写画像の高濃度化、高品質化の要求に対応し、特に受像シートとの融着、異常転写を抑制した熱転写シートを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的は、基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層がポリビニルピロリドン樹脂からなり、さらにシラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1つ以上を含む構成（第1の発明）とすることにより達成できる。

【0011】

第2の発明は、第1の発明における接着層にさらにポリビニルピロリドン樹脂の変性体を含有することを特徴とする。

【0012】

また、第3の発明は、シラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1つ以上の材料が、接着層全体の固形分に対して1～30重量%の割合で含有していることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明は、基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層がポリビニルピロリドン樹脂からなるために、受像シートへの染料転写効率を高めて印画濃度を向上させることができ、シラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1つ以上の材料を含有させることで高湿環境下による接着性が高まり、融着や異常転写を抑制することができる。

【0014】

また、ポリビニルピロリドン樹脂の変性体を混合することにより、高い印画濃度を維持したまま高湿環境下における接着性を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

次に、発明の実施の形態について、詳述する。

図1は、本発明の熱転写シートの一つの実施形態の概略断面図であり、基材1の一方の面にサーマルヘッドの滑り性を良くし、かつスティッキングを防止する耐熱滑性層4を設け、基材1の他方の面に接着層2、染料層3を順次形成した構成を示している。

【0016】

また、図2は、本発明の熱転写シートの他の実施形態の概略断面図であり、基材1の一方の面にサーマルヘッドの滑り性を良くし、かつスティッキングを防止する耐熱滑性層4を設け、基材1の他方の面にプライマー層5、接着層2、染料層3を順次形成した構成を示している。

以下に、本発明の熱転写シートを構成する各層について、詳しく説明する。

## 【0017】

## (基材)

本発明で用いる熱転写シートの基材1としては、従来公知のある程度の耐熱性と強度を有するものであればいずれのものでも良く、例えば、0.5～50 $\mu$ m、好ましくは1～10 $\mu$ m程度の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレンサルフィドフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリサルホンフィルム、アラミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、セロハン、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ナイロンフィルム、ポリイミドフィルム、アイオノマーフィルム等が挙げられる。

## 【0018】

上記基材において、接着層、染料層を形成する面に、接着処理を施すことがよく行なわれている。上記基材のプラスチックフィルムはその上に接着層を塗布して形成する場合、塗布液の濡れ性、接着性等が不足しやすいので、接着処理を施すものである。その接着処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、オゾン処理、紫外線処理、放射線処理、粗面化処理、化学薬品処理、プラズマ処理、低温プラズマ処理、プライマー処理、グラフト化処理等公知の樹脂表面改質技術をそのまま適用することができる。また、それらの処理を二種以上併用することもできる。上記のプライマー処理は、例えばプラスチックフィルムの溶融押出しの成膜時に、未延伸フィルムにプライマー液を塗布し、その後に延伸処理して行なうことができる。

## 【0019】

さらに、上記の基材の接着処理として、基材と接着層との間にプライマー層5を塗工して形成することも可能である。そのプライマー層は、以下に示すような樹脂から形成することができる。ポリエステル系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレンアクリレート系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂やポリビニルアルコール樹脂等のビニル系樹脂、ポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール系樹脂等が挙げられる。

## 【0020】

また、本発明の基材上に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートで、接着層にポリビニルピロリドン樹脂の他に接着成分を混合させれば、接着処理を施していない基材を用いることも可能である。

## 【0021】

## (接着層)

本発明の熱転写シートにおける基材と染料層との間に設ける接着層2は、ポリビニルピロリドン樹脂またはポリビニルピロリドン樹脂とポリビニルピロリドン樹脂の変性体から構成され、さらに接着成分を含有する。

ポリビニルピロリドン樹脂としては、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-ピロリドン等のビニルピロリドンの単独重合体（ホモポリマー）またはこれらの共重合体が挙げられる。

## 【0022】

ポリビニルピロリドンの変性体の1つはビニルピロリドンと他の共重合可能なモノマーとの共重合である。共重合可能なモノマーとしては、例えばスチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、無水マレイン酸、塩化（弗化）ビニル、塩化（弗化、シアン化）ビニリデン等のビニルモノマーが挙げられる。そのビニルモノマーとビニルピロリドンとのラジカル共重合によって得られるコポリマーが使用できる。また、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、ブチラール樹脂、ホルマール樹脂、フェノキシ樹脂、セルロース樹脂等とポリビニルピ

ロリドンとのブロック共重合体、グラフト共重合体等も使用できる。また別の変性体として、ポリビニルピロリドンの性質を変化させるために、ポリビニルピロリドンの一部分を架橋した材料も使用することができる。

#### 【0023】

また、接着層にもちいるシラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤（以下、「シラン、シラノール系材料」と表記）は公知のいずれの材料でも接着成分として使用することができる。また、これらの材料は接着層の耐熱性も向上させることができ、高エネルギー印画時の異常転写を抑制することができる。特にアミノ基、エポキシ基、メタクリル基を有するタイプが接着性向上のために望ましい。シラン、シラノール系材料は、接着層全体の固形分に対して1～30重量%、好ましくは1～20重量%である。添加量が少なすぎると接着成分、耐熱性向上成分としての効果が十分に発現できず、多すぎるとポリビニルピロリドン樹脂による印画濃度向上の効果が得られなくなる。

#### 【0024】

また、接着層には、上記以外にさらに接着成分を混合させて、基材と染料層との接着性を向上させることができる。その接着成分としては、ポリエステル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、スチレンアクリレート樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂や塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等のビニル樹脂、ポリビニルアセトアセタールやポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂等が挙げられる。上記接着成分として、特にポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂は接着性が強く、好ましい。このような接着成分は、接着層全体の固形分に対して、1～20重量%の割合で添加して使用することが好ましい。接着成分の添加量が少ないと、十分な接着性を発揮できず、また接着成分の添加量が多すぎると、ポリビニルピロリドン樹脂による印画濃度向上の効果が十分に発揮できなくなる。

#### 【0025】

接着層は、上記に挙げたポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂の変性体、シラン、シラノール系材料などの接着成分の他に、添加剤、例えば、濡れ性改善剤や蛍光増白剤や各種フィラーなどを用いることができる。

#### 【0026】

接着剤層は、上記必要各成分を有機溶剤または水系溶媒に溶解または分散させた塗工液を調整し、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたりバースロールコーティング法等の公知の塗工手段を用いて形成することができる。又、接着層は基材の染料層塗工側の全面にベタ塗工してもよく、基材と染料層の間のみにパターン塗工してもよい。

#### 【0027】

尚、有機溶剤を塗工液で使用する場合は、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂の変性体、シラン、シラノール系材料などの接着成分は溶剤に溶解、分散しやすいタイプを使用する。また、水系溶媒を塗工液で使用する場合は、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂の変性体、シラン、シラノール系材料などの接着成分は、水溶性あるいは水性エマルジョンタイプの樹脂を用いる。

#### 【0028】

形成される接着層の乾燥時の塗工量は、 $0.01 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$  が好ましい。

#### 【0029】

(染料層)

本発明の熱転写シートは、基材上の接着層を介して、染料層3を設けたものである。該染料層は1色の単一層で構成したり、あるいは色相の異なる染料を含む複数の染料層を、同一基材の同一面に面順次に、繰り返し形成することも可能である。

染料層は、熱移行性染料を任意のバインダーにより担持してなる層である。使用する染



料としては、熱により、溶融、拡散もしくは昇華移行する染料であつて、従来公知の昇華転写型熱転写シートに使用されている染料は、いずれも本発明に使用可能であるが、色相、印画濃度、耐光性、保存性、バインダーへの溶解性等を考慮して選択する。

#### 【0030】

染料としては、例えばジアリールメタン系、トリアリールメタン系、チアゾール系、メロシアン、ピラゾロンメチン等のメチン系、インドアニリン、アセトフェノンアゾメチン、ピラゾロアゾメチン、イミダゾールアゾメチン、イミダゾアゾメチン、ピリドンアゾメチンに代表されるアゾメチン系、キサンテン系、オキサジン系、ジシアノスチレン、トリシアノスチレンに代表されるシアノメチレン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、ベンゼンアゾ系、ピリドンアゾ、チオフェンアゾ、イソチアゾールアゾ、ピロールアゾ、ピラールアゾ、イミダゾールアゾ、チアジアゾールアゾ、トリアゾールアゾ、ジズアゾ等のアゾ系、スピロピラン系、インドリノスピロピラン系、フルオラン系、ローダミンラクタム系、ナフトキノロン系、アントラキノロン系、キノフタロン系等のものが挙げられる。

#### 【0031】

染料層のバインダーとしては、従来公知の樹脂バインダーがいずれも使用でき、好ましいものを例示すれば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピリドン、ポリアクリルアミド等のビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。これらの中で、耐熱性、染料の移行性等の観点から、セルロース系樹脂、アセタール系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリエステル系樹脂及びフェノキシ樹脂等が特に好ましい。

#### 【0032】

また、本発明では上記の樹脂バインダーに代えて、次のような離型性グラフトコポリマーを離型剤またはバインダーとして用いることができる。この離型性グラフトコポリマーは、ポリマー主鎖にポリシロキサンセグメント、フッ化炭素セグメント、フッ化炭化水素セグメント、または長鎖アルキルセグメントから選択された少なくとも1種の離型性セグメントをグラフト重合させてなるものである。これらのうち、特に好ましいのはポリビニルアセタール樹脂からなる主鎖にポリシロキサンセグメントをグラフトさせて得られたグラフトコポリマーである。

#### 【0033】

染料層は、上記染料、バインダーと、その他必要に応じて従来公知の各種添加剤を加えてもよい。その添加剤として、例えば、受像シートとの離型性やインキの塗工適性を向上させるために、ポリエチレンワックス等の有機微粒子、無機微粒子、シリコンオイル、リン酸エステルなどが挙げられる。このような染料層は、通常、適当な溶剤中に上記染料、バインダーと、必要に応じて添加剤を加えて、各成分を溶解または分散させて塗工液を調製し、その後、この塗工液を基材の上に塗布、乾燥させて形成することができる。この塗布方法は、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の公知の手段を用いることができる。このように形成された染料層の乾燥時の塗工量は $0.2 \sim 6.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ である。

#### 【0034】

(耐熱滑性層)

本発明の熱転写シートは基材の一方の面に、サーマルヘッドの熱によるステッキングや印画しわ等の悪影響を防止するため、耐熱滑性層4を設ける。上記の耐熱滑性層を形成する樹脂としては、従来公知のものであればよく、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエーテル樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルポリオール、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタン又はエポキシのプレポリマー、ニトロセルロース樹脂、セルロースナイトレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロ

ースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートヒドロジエンフタレート樹脂、酢酸セルロース樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

#### 【0035】

これらの樹脂からなる耐熱滑性層に添加あるいは上塗りする滑り性付与剤としては、リン酸エステル、シリコンオイル、グラファイトパウダー、シリコン系グラフトポリマー、フッ素系グラフトポリマー、アクリルシリコングラフトポリマー、アクリルシロキサン、アリアルシロキサン等のシリコン重合体が挙げられるが、好ましくは、ポリオール、例えば、ポリアルコール高分子化合物とポリイソシアネート化合物及びリン酸エステル系化合物からなる層であり、さらに充填剤を添加することがより好ましい。

#### 【0036】

耐熱滑性層は、基材シートの上に、上記に記載した樹脂、滑り性付与剤、更に充填剤を、適当な溶剤により、溶解又は分散させて、耐熱滑性層塗工液を調整し、これを、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースロールコーティング法等の形成手段により塗工し、乾燥して形成することができる。耐熱滑性層の乾燥時の塗工量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$  が好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0037】

次に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部または%とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0038】

##### (実施例1)

基材として、厚さ  $6 \mu\text{m}$  の易接着処理済みポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) (三菱化学ポリエステルフィルム (株) 製、ダイヤホイル K203E) の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 A をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、下記組成の染料層組成液 (i) をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.8 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して染料層を形成し、実施例 1 の熱転写シートを作製する。尚、上記基材の他方の面に、予め下記組成の耐熱滑性層組成液 a をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $1.0 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して、耐熱滑性層を形成しておいた。

#### 【0039】

##### <接着層組成液 A>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	5 部
シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製)	0.4 部
メチルエチルケトン	47.3 部
イソプロピルアルコール	47.3 部

#### 【0040】

##### <染料層組成液 (i)>

C. I. ソルベントブルー 22	5.5 部
ポリビニルアセタール樹脂	3.0 部
(エスレック KS-5 積水化学工業 (株) 製)	
メチルエチルケトン	22.5 部
トルエン	68.2 部

#### 【0041】

##### <耐熱滑性層組成液 a>

ポリビニルブチラール樹脂	13.6 部
(エスレック BX-1 積水化学工業 (株) 製)	
ポリイソシアネート硬化剤	0.6 部
(タケネート D218 武田薬品工業 (株) 製)	

リン酸エステル  
 (プライサーフ A208S 第一工業製薬 (株) 製)  
 メチルエチルケトン  
 トルエン

0. 8 部

42. 5 部

42. 5 部

## 【0042】

(実施例 2)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、上記組成の接着層組成液 A をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.05 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 2 の熱転写シートを作製した。

## 【0043】

(実施例 3)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 B をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 3 の熱転写シートを作製した。

## 【0044】

&lt;接着層組成液 B&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製) 5 部  
 シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製) 0. 8 部  
 メチルエチルケトン 47. 1 部  
 イソプロピルアルコール 47. 1 部

## 【0045】

(実施例 4)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 C をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 4 の熱転写シートを作製した。

## 【0046】

&lt;接着層組成液 C&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (ルビスコール K80、  
 BASF ジャパン (株) 製) 5 部  
 シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製) 0. 4 部  
 メチルエチルケトン 47. 3 部  
 イソプロピルアルコール 47. 3 部

## 【0047】

(実施例 5)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 D をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 5 の熱転写シートを作製した。

## 【0048】

&lt;接着層組成液 D&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製) 2. 5 部  
 ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製) 2. 5 部  
 シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製) 0. 4 部

メチルエチルケトン  
イソプロピルアルコール

47. 3部  
47. 3部

## 【0049】

(実施例6)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Eをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2\text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、実施例6の熱転写シートを作製した。

## 【0050】

<接着層組成液E>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2. 5部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2. 5部
シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製)	0. 8部
メチルエチルケトン	47. 1部
イソプロピルアルコール	47. 1部

## 【0051】

(実施例7)

基材として、厚さ $6\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) (三菱化学ポリエステルフィルム (株) 製、ダイヤホイルK880) にコロナ照射処理し、その基材のコロナ照射処理面に、実施例5で使用した接着層組成液Dをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2\text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、実施例7の熱転写シートを作製した。尚、上記基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。

## 【0052】

(実施例8)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Fをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2\text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、実施例8の熱転写シートを作製した。

## 【0053】

<接着層組成液F>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	3部
ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合樹脂 (I-335、ISP (株) 製)	2部
シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製)	0. 4部
メチルエチルケトン	47. 3部
イソプロピルアルコール	47. 3部

## 【0054】

(実施例9)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Gをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2\text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、実施例9の熱転写シートを作製した。

## 【0055】

<接着層組成液G>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2. 5部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2. 5部
シラノール基含有レジン (APZ-6633、日本ユニカー (株) 製)	0. 4部

ポリエステル樹脂 (バイロン 200、東洋紡績 (株) 製)	0.4 部
メチルエチルケトン	46.3 部
イソプロピルアルコール	46.3 部
トルエン	1.6 部

## 【0056】

(実施例 10)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 H をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 10 の熱転写シートを作製した。

## 【0057】

&lt;接着層組成液 H&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2.5 部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2.5 部
シランカップリング剤 (A-187、日本ユニカー (株) 製)	0.4 部
メチルエチルケトン	47.3 部
イソプロピルアルコール	47.3 部

## 【0058】

(実施例 11)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 I をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 11 の熱転写シートを作製した。

## 【0059】

&lt;接着層組成液 I&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2.5 部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2.5 部
シランカップリング剤 (A-1100、日本ユニカー (株) 製)	0.4 部
メチルエチルケトン	47.3 部
イソプロピルアルコール	47.3 部

## 【0060】

(実施例 12)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液 J をグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例 1 と同様に染料層を形成し、実施例 12 の熱転写シートを作製した。

## 【0061】

&lt;接着層組成液 J&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2.5 部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2.5 部
シランカップリング剤 (A-174、日本ユニカー (株) 製)	0.4 部
メチルエチルケトン	47.3 部
イソプロピルアルコール	47.3 部

## 【0062】

(実施例 13)

実施例 1 と同条件の易接着処理済み PET フィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例 1 と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に

、下記組成の接着層組成液Kをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、実施例13の熱転写シートを作製した。

#### 【0063】

##### <接着層組成液K>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2.5部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2.5部
シランカップリング剤 (A-1100、日本ユニカー (株) 製)	0.4部
ポリエステル樹脂 (バイロン200、東洋紡績 (株) 製)	0.4部
メチルエチルケトン	46.3部
イソプロピルアルコール	46.3部
トルエン	1.6部

#### 【0064】

##### (比較例1)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に接着層組成液を塗工せず、実施例1と同様の染料層を直接形成し、比較例1の熱転写シートを作製した。

#### 【0065】

##### (比較例2)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Lをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例2の熱転写シートを作製した。

#### 【0066】

##### <接着層組成液L>

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	5部
メチルエチルケトン	47.5部
イソプロピルアルコール	47.5部

#### 【0067】

##### (比較例3)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Mをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例3の熱転写シートを作製した。

#### 【0068】

##### <接着層組成液M>

ポリビニルピロリドン樹脂 (ルビスコールK80、 BASFジャパン (株) 製)	5部
メチルエチルケトン	47.5部
イソプロピルアルコール	47.5部

#### 【0069】

##### (比較例4)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Nをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例4の熱転写シートを作製した。

## 【0070】

## &lt;接着層組成液N&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	5 部
ポリエステル樹脂 (バイロン200、東洋紡績 (株) 製)	0. 4 部
メチルエチルケトン	46. 5 部
イソプロピルアルコール	46. 5 部
トルエン	1. 6 部

## 【0071】

## (比較例5)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Oをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例5の熱転写シートを作製した。

## 【0072】

## &lt;接着層組成液O&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2. 5 部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2. 5 部
メチルエチルケトン	47. 5 部
イソプロピルアルコール	47. 5 部

## 【0073】

## (比較例6)

実施例7と同条件のコロナ照射済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、比較例5と同様の接着層組成液Oをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例6の熱転写シートを作製した。

## 【0074】

## (比較例7)

実施例1と同条件の易接着処理済みPETフィルムの基材を用い、かつその基材の他方の面に、実施例1と同様の耐熱滑性層を予め形成しておいた。その基材の易接着処理面に、下記組成の接着層組成液Pをグラビアコーティングにより、乾燥塗布量が $0.2 \text{ g/m}^2$ になるように塗布、乾燥して接着層を形成した。さらに、その接着層の上に、実施例1と同様に染料層を形成し、比較例7の熱転写シートを作製した。

## 【0075】

## &lt;接着層組成液P&gt;

ポリビニルピロリドン樹脂 (K-90、ISP (株) 製)	2. 5 部
ポリビニルピロリドン部分架橋体 (ViviPrint540P、ISP (株) 製)	2. 5 部
ポリエステル樹脂 (バイロン200、東洋紡績 (株) 製)	0. 4 部
メチルエチルケトン	46. 5 部
イソプロピルアルコール	46. 5 部
トルエン	1. 6 部

## 【0076】

上記に作製した各実施例及び比較例の熱転写シートを用いて、転写濃度評価、印画適性の各評価を以下に示す方法で行なった。

## (転写濃度評価)

以下の条件にて、印画を行ない、得られた印画物の最高濃度を測定した。

実施例1～13及び比較例1～7で作製した熱転写シートと下記組成の受像シートを、キャノン (株) 製カードフォトプリンターCP-200を用いて印画し、マクベス濃度計RD-918 (サカタインクス (株) 製) にて、印画部の最高濃度 (シアン) を測定した

。尚、熱転写シートは純正メディアのシアンパネル部に切り貼りし、シアンのベタ（階調値 255 / 255 : 濃度マックス）の印画パターンで印画した。印画は 30℃50% 環境下で行った。

#### 【0077】

受像シートは厚さ 200  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）（東レ（株）製、ルミラー）を用い、この基材上に下記の受像層形成用インキ組成物 A をワイヤーバーコートにて乾燥後の厚さが 5  $\mu$ m になるように塗布し、受像シートとした。

#### 【0078】

＜受像層形成用インキ組成物 A＞

ポリエステル樹脂（バイロン 200、東洋紡績（株）製）	18 部
OH 変性シリコーン（X-62-1421B、信越化学工業（株）製）	0.2 部
ポリエーテル変性シリコーン（FZ-2101、日本ユニカー（株）製）	0.2 部
キシレンジイソシアネート（タケネート A-14、 三井武田ケミカル（株）製）	0.1 部
スズ系触媒（STANN BL、三共有機合成（株）製）	0.02 部
メチルエチルケトン	40.74 部
トルエン	40.74 部

#### 【0079】

＜転写濃度評価基準＞

基準（接着層を挟んでいないリボン（比較例 1））と最高濃度を比較して、

◎：濃度が 110% 以上

○：濃度が 105% 以上 110% 未満

#### 【0080】

（印画適性）

以下の条件にて、印画を行ない、印画適性を評価した。

転写濃度評価の際と同様の熱転写シート、受像シートを用い、熱転写シートは純正メディアのそれぞれイエロー、マゼンタ、シアンパネル部に切り貼りし、ブラックのベタ（階調値 255 / 255 : 濃度マックス）の印画パターンで印画した。尚、40℃90% 環境下に 2 週間保管した熱転写シート、受像シートを用い、30℃50% 環境下、40℃90% 環境下の 2 環境にて印画を行った。

#### 【0081】

＜印画適性評価基準＞

○：イエロー、マゼンタ、シアンパネル部に切り貼りした熱転写シートのすべてにおいて異常転写、転写ムラ、転写抜けなどの印画不良がない。

△○：切り貼りした 3 枚の熱転写シートのうち 1 枚（シアンパネル部に切り貼りした熱転写シート）において異常転写、転写ムラ、転写抜けなどの印画不良がみられる。

△：切り貼りした 3 枚の熱転写シートのうち 2 枚（マゼンタパネル部とシアンパネル部に切り貼りした熱転写シート）において異常転写、転写ムラ、転写抜けなどの印画不良がみられる。

×：切り貼りした 3 枚の熱転写シートのうちに全てにおいて異常転写、転写ムラ、転写抜けなどの印画不良がみられる。

#### 【0082】

上記の実施例及び比較例の各評価結果を、下記の表 1 に示す。



【表 1】

実施例	印画適正		転写濃度
	30°C50%	40°C90%	
1	○	○	◎
2	○	○	◎
3	○	○	○
4	○	○	◎
5	○	○	◎
6	○	○	○
7	○	○	◎
8	○	○	○
9	○	○	◎
10	○	○	◎
11	○	○	◎
12	○	○	◎
13	○	○	○

比較例	印画適正		転写濃度
	30°C50%	40°C90%	
1	○	○	—
2	○	×	◎
3	○	×	◎
4	○	×	○
5	○	△	◎
6	○	△	◎
7	○	△○	○

## 【0083】

上記の結果より、接着層にポリビニルピロリドン樹脂とシラン、シラノール系材料、又はポリビニルピロリドン樹脂とポリビニルピロリドン樹脂の変性体とシラン、シラノール系材料を含有している実施例は、ポリビニルピロリドン樹脂又はポリビニルピロリドン樹脂とポリビニルピロリドン樹脂の変性体を併用している比較例と比べて、印画における高い転写濃度を維持したまま高湿下における印画適性も良好である。

## 【0084】

本発明の熱転写シートは、熱転写の際の高い転写濃度を維持しつつ、高湿印画時の印画適性に優れている。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0085】

【図 1】 本発明の熱転写シートの一実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】 本発明の熱転写シートの他の実施形態を示す概略断面図である。

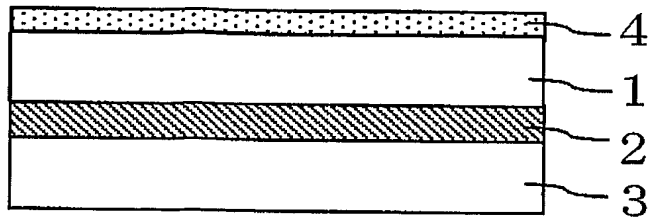
## 【符号の説明】

## 【0086】

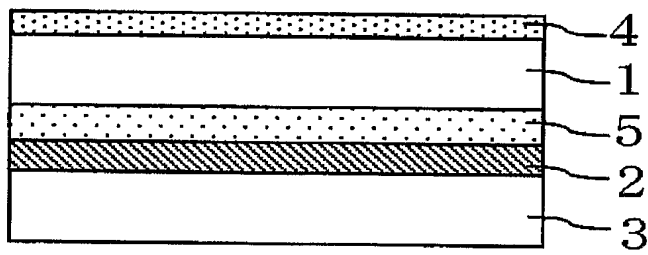
- 1 基材
- 2 接着層
- 3 染料層
- 4 耐熱滑性層
- 5 プライマー層

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱転写の印画速度の高速化や、熱転写画像の高濃度化、高品質化の要求に対応し、特に受像シートとの融着、異常転写を抑制した熱転写シートを提供すること。

【解決手段】 基材の一方の面に耐熱滑性層を設け、該基材の他方の面に接着層、染料層を順次形成した熱転写シートにおいて、該接着層がポリビニルピロリドン樹脂からなり、さらにシラノール基を有する樹脂、シラノール基を有するオリゴマー、シランカップリング剤から選ばれる少なくとも 1 つ以上を含むことを特徴とする熱転写シート。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 4 3 3 4 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 8 9 7 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 新 宿 区 市 谷 加 賀 町 一 丁 目 1 番 1 号

氏 名

大 日 本 印 刷 株 式 会 社